

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.168.259

21 N° d'enregistrement national :

72.02632

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- 22 Date de dépôt 20 janvier 1972, à 15 h.
41 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 35 du 31-8-1973
- 51 Classification internationale (Int. Cl.) C 07 g 7/00.
- 71 Déposant : Société dite : ASSOCIATION POUR L'ÉTUDE DES PROBLEMES DE LA
NUTRITION, résidant en France.
- 73 Titulaire : *Idem* 71
- 74 Mandataire : René Gouy.
- 54 Procédé d'hydrolyse enzymatique des protéines de poissons et produits en résultant.
- 72 Invention de : Jean Ploquin, Louis Sparfel, Jacques Portier, Guillaume Le Baut et
Roger Eyssalet.
- 33 32 31 Priorité conventionnelle :

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

La présente invention concerne l'obtention de certains produits de haute valeur biologique, ayant une utilisation alimentaire, diététique thérapeutique ou cosmétologique, lesquels produits présentent une bonne acceptabilité par l'homme ou les animaux. Avec plus de précision, elle vise les protéolysats
5 (c'est-à-dire les hydrolysats de protéines), préparés par voie enzymatique, à partir de poissons entiers et fraîchement capturés, c'est-à-dire à partir de matières naturelles riches en protéines, lesquelles protéines ne seront jamais dénaturées au cours des traitements selon le procédé. L'invention vise aussi le dit procédé avec ses variantes, mettant en oeuvre une association caracté-
10 ristique d'appareils qui peuvent, en totalité ou partiellement, être installés à bord des navires de pêche.

Les produits et sous-produits de la pêche sont des matières premières riches en protéines de haute valeur alimentaire. Divers procédés ont été mis en oeuvre pour extraire ces protéines ou les polypeptides et aminoacides qui
15 en dérivent. On a pu ainsi obtenir des concentrés de protéines de poisson, des farines de poissons, des solubles de poissons. Ces produits ne sont ni des hydrolysats, ni des autolysats et sortent du cadre de la présente invention. Ils sont tous issus de procédés de préparation qui dénaturent la matière protéique.

20 Depuis longtemps, on cherche à préparer des protéolysats qui apporteraient les petits peptides nécessaires à une alimentation normale équilibrée en aminoacides spécifiques, ou à une utilisation diététique, thérapeutique ou cosmétologique, c'est-à-dire capable de corriger certaines carences en un ou plusieurs aminoacides.

25 Pour cela, à partir de protéines naturelles, on a déjà proposé, d'une part, l'hydrolyse chimique, catalysée par des acides ou des bases, et d'autre part, l'hydrolyse enzymatique.

L'hydrolyse chimique présente les avantages connus qui sont ceux des opérations chimiques par rapport aux opérations microbiologiques, c'est-à-dire
30 un moindre volume utile, un contrôle plus facile des divers paramètres de la réaction, la constance des réactifs, etc ... Par contre, elle entraîne des pertes en aminoacides qui varient avec la nature de ceux-ci ; l'hydrolysats ne présente plus la composition équilibrée naturelle de la protéine initiale, ce qui constitue un inconvénient important. De plus, elle s'accompagne d'une
35 isomérisation des L-aminoacides (série naturelle) en D-aminoacides, en général, sans valeur biologique. Enfin, l'hydrolyse acide ou alcaline, porte également sur d'autres constituants non protéiques de la matière première et libère entre autres des acides gras ou des savons ; ces hydrolysats bruts forment donc aisément des émulsions souvent gênantes.

40 L'hydrolyse enzymatique est généralement réalisée par des enzymes, appelés

ci-après enzymes exogènes, ajoutés à la dispersion protéique naturelle à hydro-
lyser. Il s'agit par exemple de : pepsines, trypsines, papaïne, bromeline,
ficine, protéases fongiques ou bactériennes, etc ... Les enzymes initiaux liés
à la matière protéique naturelle sont appelés ci-après endogènes. Les autolyses
5 vraies, c'est-à-dire les hydrolyses obtenues avec les seuls enzymes endogènes,
donnent des hydrolysats de qualité très discutable. A cette autolyse, se super-
posent et parfois prédominent des hydrolyses bactériennes ou (et) fongiques,
incontrôlées (du fait des contaminations bactériennes) ou orientées (du fait
d'ensemencements volontaires avec certaines souches microbiennes). Selon les
10 procédés actuellement connus d'hydrolyse enzymatique, avec l'emploi des en-
zymes exogènes, on utilise, en plus, un (ou des) activateur chimique. L'hydro-
lyse est effectuée à une température élevée très préjudiciable à la conserva-
tion de la matière protéique dans son état naturel. Dans certains cas, les
protéines sont même préalablement dénaturées par chauffage. En outre, on
15 ajoute des acides, des bases et des sels pour fixer le pH et la force ionique
et augmenter la solubilité de la protéine et des produits d'hydrolyse. Si
l'opération est faite à des pH extrêmes (par exemple voisin de 2 dans les hydro-
lyses pepsiques ou voisin de 9 pour certaines hydrolyses tryptiques), on re-
trouve les ennuis de l'hydrolyse chimique qui se superpose à l'hydrolyse
20 enzymatique vraie. L'addition d'activateurs chimiques, en plus des enzymes
exogènes employés, introduit un facteur biologique supplémentaire dans le
produit final, ce qui n'est pas souhaitable. C'est le cas, par exemple, de la
papaïne, de la ficine et de la bromeline, activées de façon classique par les
cyanures, l'hydrogène sulfurée, la cystéine, le glutathion et autres composés
25 réducteurs.

Dans certains cas, on produit les enzymes exogènes, in situ, par la
culture de microbes convenables en présence de la protéine initiale. Cette
hydrolyse, par cultures microbiennes contrôlées (avec des souches pures) pré-
sente toutes les difficultés inhérentes au procédé dont la mise en oeuvre est
30 très onéreuse. Par ailleurs, elle introduit dans le produit final de nombreux
constituants étrangers : produits du métabolisme microbien, produits de dégra-
dation de la matière première par des hydrolyses ou fermentations autres que
les seules protéolyses, protéines microbiennes, etc ... Il en est, à fortiori,
de même dans les hydrolysats obtenus par cultures microbiennes incontrôlées ;
35 c'est le cas des autolysats déjà cités. En outre, dans ces derniers, la pureté
bactériologique n'est pas obtenue et est difficilement contrôlable. Il en
résulte des caractères organoleptiques inconstants ou inacceptables.

Dans tous ces procédés, la valeur biologique ne correspond pas à celle de
la protéine initiale. C'est pourquoi, il n'a pas été possible jusqu'à ce jour
40 d'exploiter, rationnellement l'intérêt du traitement par hydrolyse (et à

- ... fortiori par d'autres procédés) à partir du poisson frais sur les lieux de capture, ou à proximité immédiate de ces derniers. En effet, aucun procédé ne permettait de bénéficier entièrement de la valeur naturelle de la matière protéique contenue dans le poisson fraîchement capturé. De plus, tous ces
- 5 procédés conduisent enfin à des produits dont il est très difficile d'extraire les lipides par des procédés mécaniques. Les hydrolysats classiques forment en effet très facilement des émulsions stables qui sont difficilement rompues par centrifugation. Les teneurs en lipides du produit final sont par suite relativement élevées. Il en résulte une instabilité des caractères organolep-
- 10 tiques au stockage. L'extraction des lipides par des solvants spécifiques est de même souvent difficile et toujours plus coûteuse. Elle n'est pas de toute façon recommandée, car il faudrait pouvoir éliminer ensuite les dernières traces de solvant et éviter les réactions entre les dits solvants et les constituants biologiques du protéolysat.
- 15 Le procédé d'hydrolyse enzymatique caractéristique, les protéolysats ainsi obtenus et l'installation de fabrication correspondante, objets de l'invention, permettent d'éviter les inconvénients ci-dessus cités. Ils visent, entre autres, les résultats industriels suivants :
- la matière première protéique, d'origine animale, est traitée dans son
- 20 état naturel, sans aucune dénaturation, ni par la chaleur, ni par l'action préalable de sels ou solvants ou autres réactifs dénaturants. Le produit ainsi obtenu, est réellement représentatif de la protéine initiale. Le poisson broyé en intégralité, n'a été initialement manipulé qu'une fois, pour le triage à la sortie du chalut, par exemple, d'où il passe directement dans le groupe de
- 25 traitement.
- L'hydrolyse du type enzymatique résulte de l'action conjointe et très accélérée des enzymes protéolytiques endogènes (propres à, et spécifiques de la matière première) et exogènes (ajoutés sous forme de préparations ou extraits enzymatiques) à l'exclusion de toute action parallèle. La protéolyse
- 30 est plus rapide que celles réalisées par les mêmes ferments agissant séparément. Elle ne fait pas intervenir d'activateurs chimiques exogènes. Comme indiqué, ci-dessus, elle respecte, en même temps, la composition équilibrée naturelle de la protéine à hydrolyser et la configuration naturelle des aminoacides présents, c'est-à-dire leur valeur biologique.
- 35 Le fait de partir d'une matière (poissons) pratiquement vivante, permet en général de mieux séparer les différentes fractions, après hydrolyse selon l'invention. Cette dernière ne porte que sur les constituants protéiques de la matière première ce qui limite la formation d'émulsions au cours des opérations de fractionnement et purification ; en particulier, les lipides peuvent
- 40 être extraits plus facilement et avec plus d'efficacité par centrifugation.

Les caractères organoleptiques (odeur, couleur, saveur) et la stabilité des protéolysats sont de ce fait, considérablement améliorés. La flaveur de l'hydrolysats est celle d'un produit frais biologiquement intact. De plus, on peut facilement neutraliser ces caractères organoleptiques et éviter leur réapparition;

- 5 on peut améliorer le contrôle de la pureté microbienne ; tous ces derniers résultats sont obtenus grâce au traitement des hydrolysats bruts par une ou des substances telles que des peroxydes.

La technologie du procédé est simple et souple, ce qui permet d'obtenir à volonté des hydrolysats de caractéristiques adaptées aux diverses exploita-
10 tions et utilisations envisagées. Cette simplicité permet aussi de monter tout ou partie des appareils à bord des navires de pêche, ce qui garantit la fraîcheur de la matière à hydrolyser. Il est à noter que les faux poissons (ou poissons non commercialisables, généralement rejetés à la mer) sont parfaitement et intégralement récupérables par le procédé selon l'invention.

- 15 D'une façon résumée, le procédé et l'installation de fabrication selon l'invention, permettent d'obtenir des protéolysats de hautes qualités. Ces derniers sont eux-mêmes caractérisés par une haute valeur biologique, représentative de la protéine initiale et des qualités organoleptiques stables et particulièrement favorables à leur acceptabilité dans l'alimentation, la diététique,
20 la thérapeutique et cosmétologie. Leur couleur est très claire, l'odeur pratiquement nulle ou très faible, la saveur nulle ou faible. Leur consistance peut varier de l'état liquide à l'état pâteux ou solide (poudre sèche). Leur solubilité dans l'eau peut être totale, seulement partielle ou à peu près nulle, et ce, à volonté. Cette caractéristique est obtenue par une variation des volumes
25 relatifs de deux des fractions (l'une soluble et l'autre peu soluble) de l'hydrolysats après séparation. La dite variation est fonction du degré d'avancement auquel l'hydrolyse a été menée, selon le procédé. Un résultat important et nouveau par rapport aux caractéristiques de produits connus, réside donc dans la solubilité totale ou presque nulle (à volonté) du produit, et dans le régle-
30 ge du degré de la dite solubilité.

La présente invention pourra être bien comprise par le texte qui suit, incluant :

- un bref résumé des caractéristiques principales du procédé.
 - la description et l'explication détaillée du dit procédé, phase par
35 phase.
 - la citation, à titre d'exemples non limitatifs de résultats d'analyse d'hydrolysats pouvant être obtenus à partir de certains produits de la pêche.
 - la description d'un mode de réalisation de l'installation nécessaire, citée également à titre d'exemple non limitatif.
- 40 L'explication du procédé et celle de l'installation s'accompagnent des

schémas suivants :

Figure 1 - le schéma des phases et étapes successives, avec ses différentes possibilités et variantes, pour obtenir les produits alimentaires désirés. Les lettres-repères sont définies dans le texte d'explication du procédé.

5 Figure 2 - une vue de face schématique de l'installation à bord selon un mode de réalisation, la dite installation comprenant les opérations jusqu'à la phase de pasteurisation.

Figure 3 - une vue en plan de la dite installation à bord.

10 Figure 4 - une vue en plan de l'installation à terre (opération après la flash-pasteurisation).

Le procédé est principalement caractérisé par le fait que l'opération d'hydrolyse porte sur un substrat très frais, broyé en pâte fine, le plus tôt possible et sur, ou à proximité, des lieux de capture des poissons. La dite hydrolyse est effectuée dans des conditions de température et de pH, et de 15 force ionique, telles que la matière protéique ne soit jamais dénaturée, ni que les enzymes endogènes ne soient altérés. L'activation de l'hydrolyse se fait dans les dites conditions, par addition d'enzymes exogènes particuliers, lesquels enzymes exogènes sont l'objet d'une action synergique renforçatrice, c'est-à-dire accélérante, de la part des enzymes endogènes. La dite action 20 conjointe permet de réduire considérablement la durée de l'hydrolyse, sans dénaturer la matière protéique. Le fait que le substrat de départ soit frais, puis traité comme indiqué ci-dessus, permet une opération de séparation aisée des trois fractions de l'hydrolysât (et notamment des lipides). Le même fait permet d'obtenir des fractions peu odorantes et peu colorées, sur lesquelles 25 l'action désodorisante, décolorante et antiseptique de certains peroxydes en solution diluée, sera plus efficace et plus facile. D'autres caractéristiques du procédé ressortiront de l'explication détaillée qui suit.

Le procédé part d'un substrat constitué de poissons frais, (phase P du schéma de la figure 1), c'est-à-dire dans un état tel que les enzymes protéolytiques du poisson soient encore actifs ou activables. En pratique, ceci 30 signifie que le poisson doit être traité, si possible dès sa capture et en tout cas avant d'avoir dépassé sa rigidité cadavérique. La protéine à hydrolyser n'est donc pas dégradée, et les enzymes protéolytiques endogènes sont intacts.

35 a) Le poisson, dans son intégralité, subit alors un broyage convenable, en pâte fine, (phase A de la figure 1).

b) L'hydrolyse est ensuite réalisée dans une ou plusieurs cuves, en milieu agité et tenu à l'abri des contaminations microbiennes (opération B, selon la figure 1). Dans certains cas, la présence d'eau douce ou d'eau salée 40 peut faciliter l'hydrolyse. En aucun cas, la concentration saline ne doit

entraîner une dénaturation des protéines. L'hydrolyse est obtenue par action conjointe des enzymes protéolytiques naturels (ou enzymes endogènes), et d'un ou de plusieurs enzymes exogènes convenables, incorporés par addition dans la dite cuve. On entend par enzymes exogènes convenables, ceux dont l'action est potentialisée (c'est-à-dire stimulée ou accélérée) par la présence d'un ou des enzymes naturels du poisson. C'est le cas, par exemple, de la pronase (protéase de *Streptomyces griseus*), qui est activée par une cathepsine musculaire des poissons (active à pH compris entre 6,3 et 6,5) et par un enzyme des viscères dont le maximum d'activité se situe à pH compris entre 7,5 et 8.

- 10 L'action simultanée et conjointe des enzymes endogènes et des (ou du) enzymes exogènes est beaucoup plus rapide que l'action séparée de chacun d'eux pris dans les mêmes conditions de températures, pH, force ionique et concentration. Le gain de temps, pour un degré d'avancement donné de l'hydrolyse, peut dépasser 50 % par rapport au temps d'hydrolyse effectuée avec uniquement les enzymes exogènes. Cette potentialisation est la plus favorable dans les conditions physiques et chimiques d'activité maximale du ferment exogène (pH, température, concentration) mais peut également se manifester très convenablement en dehors de ces zones optimales, pourvu que le substrat soit frais. C'est ainsi que dans l'exemple ci-dessus, il est préférable de faire agir la pronase à pH = 6 à 6,5 sur du poisson très frais, qu'à son pH optimum d'activité (7,4 à 8) sur du poisson moins frais ou dénaturé par chauffage qui désactive les cathepsines et autres enzymes endogènes.

- La durée de l'hydrolyse dépend de la quantité de produits solubles que l'on désire, ainsi qu'il est expliqué au cours de la description des phases terminales. En principe, pour obtenir de bons résultats, l'hydrolyse dure environ 1 heure et demi. Elle est effectuée à une température qui est toujours inférieure à celle où les enzymes protéolytiques endogènes commencent à s'inactiver, et à celle où la matière protéique commence à se dénaturer. On a constaté, par exemple, que la température optimum se situait à environ 56° centigrades. L'hydrolysats brut ainsi obtenu peut être ensuite traité de différentes façons comme le montre le schéma de la figure 1 (C, D ou E ci-dessous expliqué par les paragraphes c, d, e). Les opérations C et D ne sont que des variantes.

- c) L'hydrolyse ainsi effectuée, on peut éventuellement inactiver les enzymes de façon définitive par chauffage (opération C). Il suffit alors de chauffer la masse à une température et pendant une durée déterminées par l'expérience ; en général 90 à 100° pendant 5 à 20 minutes. A ce stade, l'expérience montre que, les protéines étant hydrolysées, leur dénaturation par chauffage n'est plus à craindre.

- 40 d) On peut aussi inactiver les enzymes de façon réversible par addition

d'un inhibiteur convenable, par exemple un oxydant tel qu'un peroxyde ou une autre substance, déterminée suivant le type d'enzymes exogènes utilisés. Il s'agit de l'opération D. Cette addition par ailleurs connue, constitue dans ce cas précis, une variante qui peut être intéressante. Elle peut être employée éventuellement pour des raisons d'exploitation, quand on désire, par exemple, arrêter l'hydrolyse à un stade intermédiaire, stocker (ou transporter) le produit dans son état, puis reprendre l'hydrolyse ailleurs, ultérieurement, jusqu'à un stade plus avancé. On ajoutera alors, et en la mélangeant intimement à la masse, la quantité nécessaire d'inhibiteurs pour inactiver les enzymes, par exemple une quantité de peroxyde d'hydrogène correspondant à une concentration de 0,5 % en volume d'oxygène, calculée par rapport à la masse totale d'hydrolysats. Le moment venu, cet inhibiteur sera détruit par les moyens classiques. Le peroxyde d'hydrogène présente en outre l'avantage de protéger le milieu contre les contaminations microbiennes.

e) Pour séparer l'hydrolysats, des déchets non hydrolysables (débris divers, d'arêtes, d'écaillés, etc ...), le produit est passé à travers un tamis adéquat. Cette opération E (sur figure 1) est généralement effectuée après l'opération B d'hydrolyse, sans que les opérations C et D d'inactivation des enzymes soient nécessaires. Ces déchets peuvent être récupérés.

f) Eventuellement, suit une phase de flash-pasteurisation (opération F).

g) Lorsque les hydrolysats n'ont pas été stabilisés antérieurement par un inhibiteur selon la phase D, le procédé peut s'accompagner à ce moment d'un traitement (opération G) au peroxyde en solution très diluée (en principe inférieure à 1 %), ou toute autre substance similaire. Le dit traitement peut se faire à froid, ou par simple addition pendant quelques minutes à chaud. L'excès de peroxyde ou de substances similaires est détruit dans les phases suivantes, au cours du réchauffage pour de la centrifugation ultérieure ou au cours du séchage par atomisation.

Ce traitement réalise simultanément la décoloration, l'aseptie et la désodorisation du produit, sans provoquer l'apparition d'aminoxyles. Ceci est compréhensible, car l'hydrolyse, conduite comme il a été indiqué, ne fournit que des peptides et des aminoacides sans qu'apparaissent d'amines par décarboxylation de ces derniers. L'expérience a montré l'excellente stabilité au stockage des produits frais. Ce traitement éventuel peut être reporté au cours de phases ultérieures, telles que J2 et J3, ci-après décrites.

h) Après la phase E, ou la phase F, ou la phase G, le produit obtenu peut être stocké, si cela est nécessaire, dans des capacités (par exemple, les cales des navires), à 0° centigrade. Il s'agit de la phase H.

i) Le dit produit est ensuite amené par pompage et transport éventuel vers un lieu (phase I) où il subit l'opération suivante.

j) La phase J consiste en un réchauffage et une centrifugation séparant les lipides du protéolysat. Elle peut intervenir soit après la phase E, ou la phase F ou la phase G, ou les phases successives H et I (suivant que le produit a été préalablement stocké ou non). On a constaté qu'après une hydrolyse ainsi conduite, la dite séparation est considérablement facilitée et peut être effectuée mécaniquement, par exemple avec une centrifugeuse, à une température convenable. En général, il est préférable de travailler à chaud, par exemple entre 50 et 70° Centigrades. Les dites températures dépendent des caractéristiques de centrifugeuses employées. Cette séparation est effectuée après addition d'eau qui se produit soit au début de la présente phase J, soit au moment de l'hydrolysate (phase B), soit au cours de ces deux phases (B et J), pourvu que la quantité d'eau totale représente environ la moitié du poids de poisson frais. En revenant à la séparation par centrifugation, on recueille ainsi trois fractions (voir schéma de la figure 1) :

- une fraction lipidique légère et limpide (J1) qui a meilleur aspect, avec moins d'odeur, et se conserve mieux que l'huile brute extraite directement et classiquement de la même matière première.
- une fraction pâteuse (J2) plus ou moins épaisse.
- une solution aqueuse (J3) de densité intermédiaire.

Ces deux dernières fractions sont constituées par des peptides et des aminoacides. Ceux correspondant à la solution aqueuse sont solubles ; ceux de la fraction pâteuse le sont moins, ou insolubles. Cependant, les dites fractions présentent sensiblement les mêmes proportions relatives des divers aminoacides, c'est-à-dire qu'elles ont la même composition équilibrée en aminoacides que la protéine initiale, mais répartie dans des peptides de poids moléculaires différents. L'importance relative de ces deux fractions dépend du degré d'hydrolyse qui a été réalisé ; on peut donc régler celui-ci en fonction de la solubilité désirée pour le protéolysat. Une hydrolyse courte donnera peu de produits solubles. Inversement, en poursuivant l'hydrolyse presque jusqu'à son terme théorique, on aura presque uniquement un hydrolysate hydrosoluble.

Après la première séparation, la fraction pâteuse peut être lavée à l'eau ou avec une solution saline diluée, pour en extraire par une deuxième séparation, les parties solubles qui rejoindront alors la solution aqueuse dite hydrolysate soluble.

Chacune des deux fractions J2 et J3 peut recevoir éventuellement une addition de peroxyde (ou substance similaire), reportant à cet instant l'opération G ci-dessus décrite.

k) La fraction lipidique (J1) peut être affinée directement par un traitement K. Ce dernier comprend, par exemple, une séparation mécanique et un traitement à la vapeur d'eau. Il permet d'obtenir une huile limpide sans

odeur et sans peroxyde.

1) Les deux autres fractions (J2 et J3) (fraction pâteuse et solution aqueuse) peuvent être ensuite traitées ensemble ou séparément, suivant que l'on l'on désire un produit partiellement ou totalement soluble.

5 Dans tous les cas, le traitement peut consister en une concentration Q, par un procédé connu, (tel que l'évaporation sous vide), suivie d'un séchage S, réalisé par atomisation ou lyophilisation, par exemple.

Dans le cas où les fractions J2 et J3 sont traitées ensemble (opération L), on peut extraire le produit après l'opération Q (état visqueux), ou après
10 les opérations Q et S (poudre sèche), ou après séchage S seulement (poudre sèche).

m) La fraction pâteuse J2 peut être traitée (opération M) séparément. Elle est soit concentrée en Q (produits visqueux ou semi-liquides), soit séchée directement par un moyen S, soit concentrée et séchée. Dans ces deux
15 derniers cas, on obtient une poudre légèrement teintée, très peu soluble.

n) La fraction en solution aqueuse (J3) peut être traitée (opération N) également séparément par concentration sous vide Q, suivie d'un séchage S. On obtient ainsi, par des procédés mécaniques, une poudre blanche, soluble, ayant une teneur en lipides de l'ordre de 1 %. L'importance de cette fraction (J3)
20 par rapport à la fraction pâteuse (J2) est fonction de la durée de l'hydrolysat. La solubilité d'un produit suivant l'opération L (J2 et J3) est donc également fonction de l'état d'avancement auquel est parvenue l'hydrolyse B.

Le réchauffement des fractions aqueuses et pâteuses, en fonction de la concentration sous vide et du séchage élimine l'excès de peroxyde éventuellement
25 introduit en G, et garantit la disparition de toute trace d'action enzymatique, s'il en était besoin.

Les produits se présentent de préférence sous la forme de poudres sèches d'une teneur élevée en protéine (teneur exprimée par : pourcentage en azote total x 6,25). La poudre issue de la fraction pâteuse J2 est de couleur beige
30 avec odeur et saveur peu développées. La poudre issue de la solution aqueuse J3 est blanche ; elle est sans odeur, sans saveur et entièrement soluble.

Cet exposé général du procédé et des produits en découlant se complète par les résultats de l'exemple non limitatif ci-après.

Exemple de traitement -

35 Le substrat était constitué par 1000 kg de merlans bleus (ou merlan Poutassou ou Micromefistius Poutassou) et de lieux noirs (ou colins ou Pollachius Virens). Le broyat fut introduit dans une cuve avec agitateur, après addition de 500 kg d'eau. Il fut additionné de ficine (enzymes exogènes) à raison de 0,8 %/., par rapport au poids du poisson, soit 0,800 kg. Le
40 produit fut maintenu à 55° centigrades, pendant 90 minutes.

L'hydrolyse effectuée, l'hydrolysats brut fut tamisé puis flash-pasteurisé. Il fut ensuite refroidi à 0° centigrade et stocké à bord du navire. Il fut additionné de peroxyde pour obtenir une concentration de 0,5 % en volume d'oxygène. L'hydrolysats ainsi obtenu fut débarqué et transporté un usine. Il y fut réchauffé à 60° centigrades, puis passé à la centrifugeuse, d'où les trois fractions, J1, J2 et J3 furent séparées. Les deux dernières (J2 et J3) furent ensuite concentrées et séchées par atomisation.

J1 = 58 kg

J2 = 113,40 kg

10 J3 = 94,40 kg

L'eau peut être ajoutée à raison de 50 % du poids de poisson, soit au moment de la centrifugation, soit au moment de l'hydrolyse (cas de l'exemple choisi).

Les résultats d'analyse sont indiqués ci-dessous.

15 L'analyse d'un produit soluble (fraction J3 en poudre blanche) a donné le résultat ci-après, à titre d'exemple :

Cendres = 8,7 % ; Teneur en eau = 3,95 % ; Lipides Ether = 0,8 % ; Chlorures (exprimé en NaCl) = 2,6 % ; Phosphates en P₂O₅ = 2,37 % ; Fer = 120 ppm ; pH (solution aqueuse 1 %) = 6 ; Azote aminé (Sorensen) = 2,8 % ; Azote total

20 (N₂) = 13,70 % ; Protéines (N₂ x 6,25) = 85,62 % ; $\frac{\text{Azote aminé}}{\text{Azote total}} = 0,205$.

A titre d'exemple, sur un produit insoluble (fraction J2 en poudre beige), on a obtenu les résultats ci-après :

Cendres = 5,06 % ; Teneur en eau = 2,90 % ; Lipides Ether = 13,60 % ; Chlorures (exprimé en NaCl) = 0,65 % ; Phosphates en P₂O₅ = 1,47 % ; Fer = 230 ppm ;

25 pH (solution aqueuse 1 %) = 6,2 ; Azote aminé (Sorensen) = 1,5 % ; Azote total (N₂) = 12,39 % ; Protéines (N₂ x 6,25) = 77,7 % ; $\frac{\text{Azote aminé}}{\text{Azote total}} = 0,121$.

Toujours selon l'exemple choisi ci-dessus, les résultats d'analyse en grammes d'acides aminés pour 100 grammes de protéines, sont les suivants :

Produit soluble (fraction J3) en poudre blanche :

30 Lysine = 8,31 ; Histidine = 1,61 ; Arginine = 6,37 ; Acide Aspartique = 9,45 ; Thréonine = 4,06 ; Sérine = 5,13 ; Acide glutamique = 15,57 ; Proline = 3,85 ; Glycocolle = 8,80 ; Alanine = 6,75 ; Valine = 4,01 ; Méthionine = 4,39 ; Isoleucine = 2,91 ; Leucine = 6,52 ; Tyrosine = 1,27 ; Phénylalanine = 1,71. Total = 90,71.

35 Produit insoluble (fraction J2) en poudre beige :

Lysine = 6,07 ; Histidine = 1,61 ; Arginine = 3,94 ; Acide aspartique = 7,57 ; Thréonine = 3,59 ; Sérine = 3,87 ; Acide glutamique = 10,33 ; Proline = 2,9 ; Glycocolle = 4,78 ; Alanine = 4,55 ; Valine = 3,53 ; Méthionine = 4,33 ; Isoleucine = 2,97 ; Leucine = 6,02 ; Tyrosine = 1,96 ; Phénylalanine = 3,45.

40 Total = 71,47.

L'installation qui permet la production selon le procédé est schématiquement représentée sur les figures 2, 3 et 4. Elle est scindée en deux parties. La première jusqu'à la phase II incluse, est installée à bord du navire. La seconde à partir de I, est à terre. La limite de la première partie située à
5 bord, peut être différente de celle qui est prise en exemple.

Une cuve de récupération 1, formant trémie est située sous le moyen de transfert et de triage des poissons venant d'être capturés. Il s'agit principalement de poissons non commercialisables et que l'on rejette généralement à la mer. Un élévateur 2 constitué, par exemple, d'une vis sans fin, amène
10 les produits frais au-dessus du broyeur 3. Ce dernier d'un type classique est muni en 4 de plaques perforées finement afin d'obtenir une pâte dont les fragments sont de quelques mm³.

Le broyat est ensuite repris par une pompe 5 et refoulé dans la partie supérieure de deux cuves 6 et 7, étanches servant à l'hydrolyse ci-dessus
15 décrite. Deux vannes (ou robinets) 8 et 9 permettent de remplir alternativement les dites cuves. Dans l'une de ces dernières se prépare (léger chauffage à la vapeur en 10 et 10a ; addition éventuelle d'eau en 11 et 11a) et s'effectue l'hydrolyse, tandis que l'autre se remplit. Les additions de solution (ou de suspension aqueuse) comportant les enzymes exogènes en 12 ou 12a sont dosées
20 et programmées, dans le temps, selon le cycle retenu pour l'hydrolyse. Le rôle des enzymes exogènes est défini dans le texte explicatif du procédé. Le milieu est conservé à une température constante et contrôlée de l'ordre de 56° environ, température qui est située en dehors de la zone de dénaturation des protéines et d'inactivation des enzymes endogènes. L'hydrolysate est
25 recueilli alternativement à partir de chaque cuve, par la tuyauterie 13. Les vannes 14 et 15 permettent de stopper la vidange sur l'une ou l'autre des dites cuves 6 ou 7. Les mouvements de robinetterie peuvent être conjugués automatiquement. Les commandes des appareils tels que pompes et les manoeuvres de vannes forment un ensemble automatisé et programmé. C'est ainsi que l'on
30 peut régler automatiquement, à une valeur déterminée mais variable, le temps de l'hydrolyse en agissant sur la durée du chauffage en 10 ou 10a, et sur la solution transportant les enzymes exogènes en 12 et 12a. Ce réglage a pour but de doser en pourcentage la quantité de produits solubles (fraction J3) par rapport à celle de produits insolubles (fraction J2). Des électro-vannes
35 montées sur 10, 10a, 12 et 12a, équipées de minuteries ou de temporisateurs, par exemple, complètent alors le dispositif. Un programmeur permet, en outre, de définir le temps d'hydrolyse pour chaque catégorie de produits (suivant la solubilité de ces derniers, par exemple).

Ensuite, un tamisage en 16 permet de séparer les corps solides tels qu'a-
40 rêtes, écailles, etc ..., pour les récupérer par la tubulure munie de la

vanne 17. Le corps de tamis possède un dispositif de nettoyage. Par exemple, une circulation d'eau de mer est introduite par la tubulure 18 et sort par la même tubulure 18a que celle qui sert au circuit d'aspiration de la pompe 19. Un robinet à trois voies 20 permet soit le parcours normal de l'hydrolysate, lorsqu'une des cuves 6 ou 7 se vidange, soit l'évacuation des eaux de lavage (par 20a) après la production d'une cuvée du dit hydrolysate.

Après avoir aspiré ce dernier au travers du tamis 16, la pompe 19 le refoule ensuite dans un réservoir tampon 21 étanche. Il est extrait de ce dernier par la pompe d'un pasteurisateur 22 (ou flash-pasteurisation de préférence) qui fonctionne pratiquement en continu grâce aux deux cuves 6 ou 7 et au réservoir tampon 21. Selon l'exemple choisi, l'hydrolysate est ensuite dirigé par 23 vers les cales du navire où il est stocké à 0° centigrade, jusqu'au port.

Une addition éventuelle de peroxyde à faible concentration, inférieure à 1 % (ou de plusieurs peroxydes) peut être faite dans le circuit d'hydrolysate compris entre 13 et 23. Cette injection dosée s'effectue par n'importe quel dispositif monté sur le tuyautage ou sur l'une des capacités du dit circuit.

Après pompage et transport dans des citernes isothermes, l'hydrolysate est refoulé par la pompe 24 dans des cuves 25 et 26 de grande capacité, montées en usine à terre. Ensuite, le produit est repris par la même pompe (24) et acheminé dans un circuit de réchauffage comprenant deux capacités 27 et 28, un échangeur 29 et un circuit permettant le brassage. En 30 et 30a, une tuyauterie permet une addition d'eau.

Une pompe 31 reprend l'hydrolysate à la température convenable et le refoule dans une séparatrice par centrifugation 32. De cette dernière sort la fraction lipidique J1 recueillie dans le ballon 33, à partir de laquelle une nouvelle séparation en 34, donne en 35, des huiles limpides de très bonne qualité. De la séparatrice principale 32 sortent aussi :

- la fraction pâteuse J2 (ou pâte) vers le réservoir 36.
- la solution aqueuse J3, vers le ballon 37, d'où elle est reprise dans la clarificatrice 38. De cette dernière, la solution aqueuse clarifiée peut être orientée vers le ballon 39, puis le concentrateur 40. Elle est stockée à l'état concentré dans le réservoir 41. La pâte résiduaire sortant de la clarificatrice 38 est orientée sur le réservoir 36. Ce dernier (fraction J2) et le réservoir 41 (solution J3) alimentent séparément le séchoir atomiseur 42, avec les pompes 43 et 44. Les produits sont ensuite ensachés ou conditionnés ou stockés.

Le concentrateur 40 est d'un type couramment utilisé, par exemple un évaporateur sous vide. En variante, entre le réservoir 36 et la pompe 43 peut s'intercaler un autre concentrateur, pour la fraction J2.

Le circuit et le schéma du tuyautage proposé dans l'exemple cité n'est évidemment pas limitatif. C'est ainsi que la centrifugeuse et le concentrateur peuvent être doublés, triplés, etc ... Les liaisons entre les appareils peuvent être différentes, afin d'obtenir toutes les combinaisons décrites
5 ci-dessus entre les opérations L, M, N, Q et S (schéma de la figure 1).

Lorsque l'installation complète est embarquée à bord du navire, l'hydro-lysate passe directement du pasteurisateur 11 au contrôle et à la rectification de sa température, grâce à la pompe 24 refoulant directement dans le circuit les réservoirs et le réchauffeur (27, 28, 29). Le reste de l'installation ne
10 change pas.

Il va de soi comme il ressort d'ailleurs déjà de ce qui précède que l'invention ne se limite pas aux modes de réalisation ci-dessus décrits. Elle embrasse, au contraire, toutes les variantes possibles, pourvu qu'elles ne sortent pas du cadre des revendications.

15 La présente invention a pour application, l'obtention de produits alimentaires, ou de compléments alimentaires aux aliments classiques, lesquels produits ou compléments doivent être riches en protéines de poissons. Cette application concerne aussi bien l'alimentation humaine, que celle des animaux.

De telles installations de fabrication s'appliquent aussi bien aux usines
20 terrestres, qu'aux usines embarquées à bord de navires.

Une autre application concerne la fabrication de produits thérapeutiques, diététiques, cosmétologiques à base de protéines ou de lipides de poissons, valables pour les hommes ou les animaux.

Une autre application est l'obtention d'huiles pures de poissons, sans
25 solvant (par procédé mécanique, aboutissant à la phase K).

- REVENDICATIONS -

1.- Procédé d'hydrolyse enzymatique des protéines de poissons, les
dits poissons étant traités aussitôt après leur capture, lequel procédé
utilise l'addition d'enzymes exogènes, lequel procédé est destiné à produire
5 des hydrolysats de consistances diverses servant à la nourriture de l'homme
sans aucune addition d'agents préservatifs à base d'antibiotiques, ni
d'agents chélatants, lequel procédé est caractérisé par le fait que dans
la cuve d'hydrolyse, le broyat de poisson est en pâte très fine, sans
addition d'eau, la durée de l'hydrolyse du dit broyat mélangé aux enzymes
10 exogènes étant très courte, laquelle durée est réglable en fonction du
degré de solubilité souhaité pour les aliments en résultant.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le
broyat en pâte très fine, auquel se mélangent les enzymes exogènes est
additionné dans la cuve d'hydrolyse, d'eau douce, la durée de la dite
15 hydrolyse restant réglable en fonction de la quantité d'aliments solubles
à obtenir.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le
broyat en pâte très fine et les enzymes exogènes sont additionnés dans la
cuve d'hydrolyse d'eau salée, la durée de cette hydrolyse restant réglable
20 en fonction de la quantité d'aliments solubles à obtenir.

4.- Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, prises séparément,
caractérisé par le fait que l'hydrolyse en cuve dure environ et en moyenne
une heure et demi.

5.- Procédé selon les revendications 1, 2, 3 et 4, prises séparément,
25 caractérisé par le fait que le tamisage pour séparer écailles et arêtes,
se fait immédiatement à la sortie de la cuve d'hydrolyse, et avant la
flash-pasteurisation.

6.- Procédé selon les revendications 1, 2, 3 et 5, prises séparément,
caractérisé par le fait que l'hydrolysate est pasteurisé (par flash pasteurisation)
30 avant d'être centrifugé pour séparation (précédé éventuellement d'un
stockage à basse température).

7.- Procédé et produit en découlant, selon la revendication 6,
caractérisés par le fait que la fraction lipidique (huile) est affinée
uniquement par une séparation mécanique, différente de celle (ou celles) qui
35 a servi à la séparation de l'hydrolysate brut, à la sortie de la flash
pasteurisation, lequel affinage produit une huile limpide obtenue sans
solvant.

8.- Procédé et produit en découlant, selon la revendication 6,
caractérisés par le fait que la fraction pâteuse (très peu soluble) et la
40 fraction constituée par la solution aqueuse (soluble) peuvent être traitées.

ensemble (concentration et séchage), le produit obtenu étant d'autant plus soluble que l'hydrolyse est plus poussée (durée plus longue).

9.- Procédé et produit en découlant, selon les revendications 6 et 8, prises séparément, caractérisés par le fait que l'installation de concentration
5 et séchage située après la centrifugation, comporte trois groupes de concentration et séchage, un pour chacune des deux fractions (pâteuse et aqueuse), afin de les traiter séparément, et un groupe pour les traiter ensemble.

10.- Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, prises séparément, caractérisé par le fait que l'hydrolysats est stabilisé par chauffage aux
10 environs de 90 à 100° de telle façon que les enzymes perdent définitivement leur activité, lequel hydrolysats est ensuite tamisé.

11.- Procédé et produits en résultant selon les revendications 1, 2, 3, 5 ou 6, prises séparément, caractérisés par le fait que l'hydrolysats est traité avec un ou plusieurs peroxydes additionnés, inactivant ainsi les
15 enzymes, de façon réversible, le produit final étant par suite de couleur neutre.

12.- Procédé et produit en déconlant, selon les revendications 1 à 11, prises séparément, caractérisés par le fait que le produit est traité par un peroxyde ou substance similaire en solution ^{diluée} inférieure à 1 %, lequel peroxyde a une action désodorisante, décolorante et antiseptique (sans
20 provoquer l'apparition d'aminooxydes) sur les produits obtenus quels qu'ils soient, l'excès du dit peroxyde étant détruit au cours des phases de séparation ou des phases de séchage.

13.- Procédé et installation, selon les revendications 1 à 12, prises séparément, caractérisés par le fait que les appareils nécessaires à
25 l'exécution des différentes phases, en outre des moyens normaux (cuve de réception du poisson ; transporteur ; broyeur ; une pompe de reprise du broyat ; cuve d'hydrolyse avec moyens d'addition d'enzymes exogènes en solution ou en suspension et d'injection de vapeur de réchauffage ; tamis ; pompe de reprise ; réchauffeurs et centrifugeuses ; moyens de concentration
30 et chauffage), comprennent au moins une autre cuve à hydrolyse, lesquelles cuves à hydrolyse sont alternativement en remplissage ou en fonction, afin d'obtenir un traitement continu et automatique du produit, sur lesquelles cuves, les vidanges, les arrivées de vapeur de chauffage, les additions d'enzymes exogènes et les additions éventuelles d'eau, sont réglées par
35 des vannes asservies à des temporisateurs, lesquelles vannes règlent la durée de l'hydrolyse d'une façon automatique, lesquels appareils comprennent aussi au moins un flash-pasteurisateur.

14.- Procédé et installation selon les revendications 1, 6 et 13, prises ensemble, caractérisés par le fait que l'ensemble des phases du procédé
40 est effectué à bord du navire y compris la séparation et le séchage des produits.

15.- Procédé et installation selon les revendications 1, 6 et 13, prises ensemble, caractérisés par le fait que l'ensemble des phases du procédé est effectué en usine à terre.

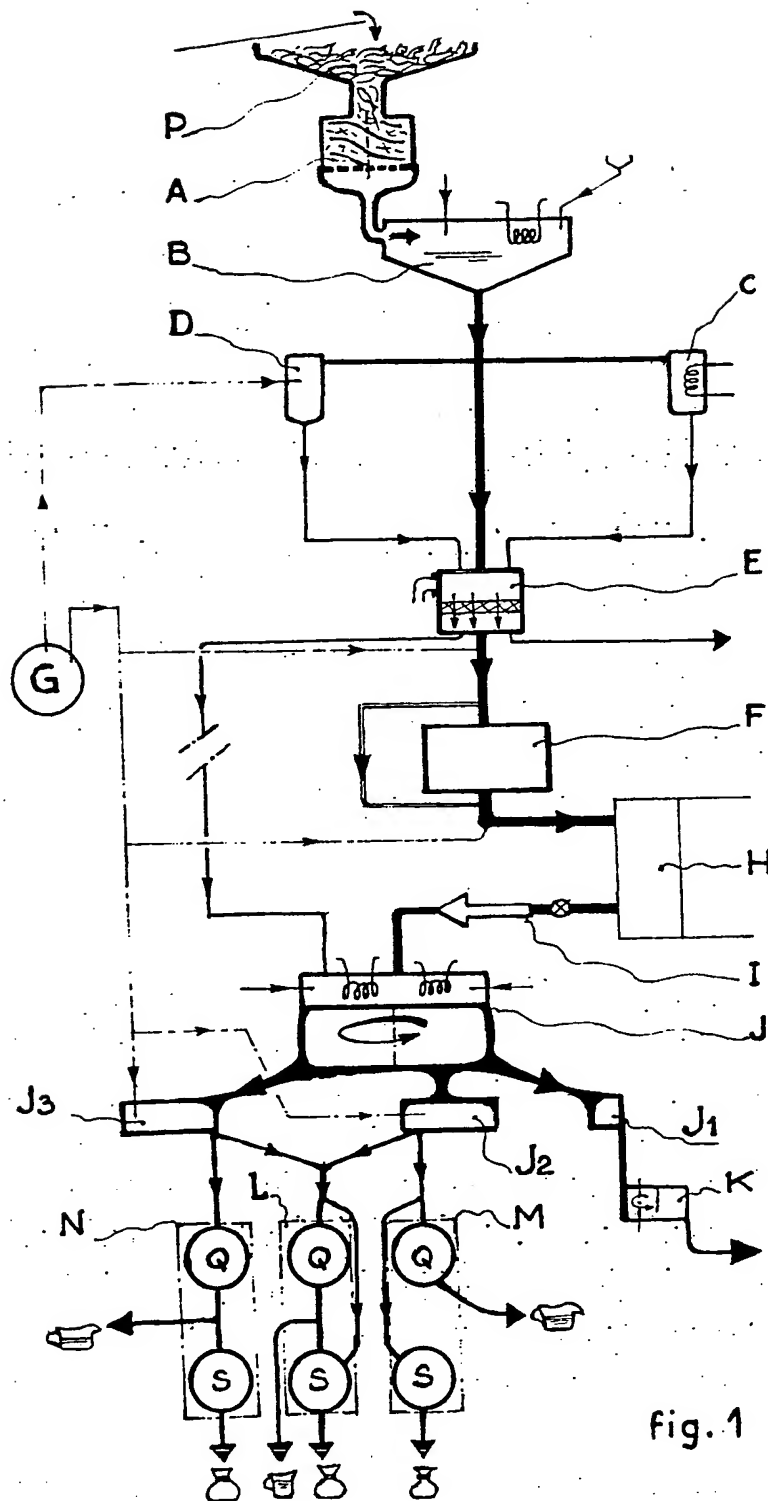


fig. 1

PL. II-3

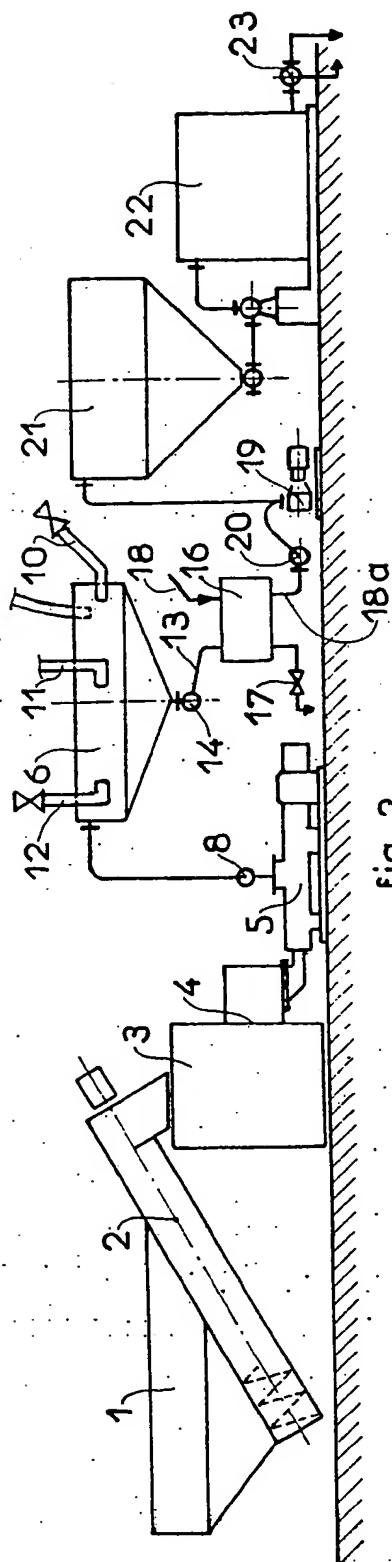


fig. 2

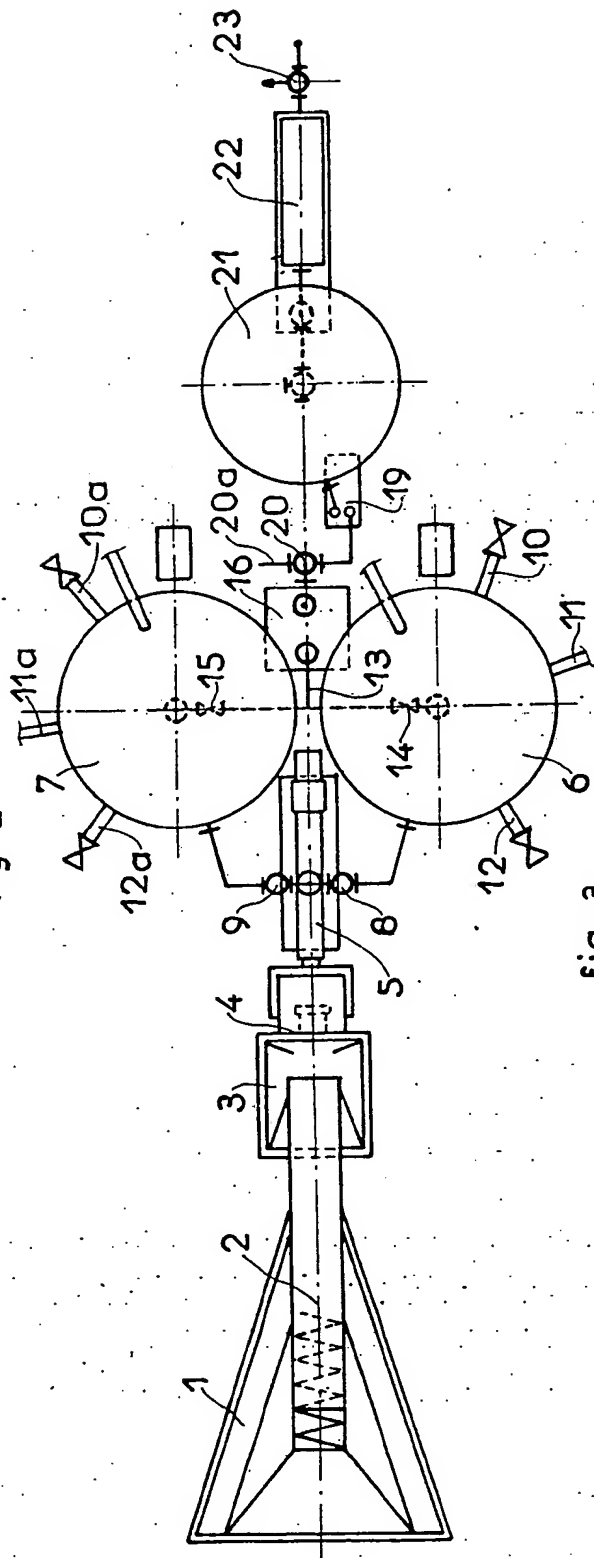


fig. 3

